

Rec'd PCT/PTO 05 OCT 2004 特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/508956

PCT/JPO3/04878

17.04.03

散

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 4月19日

出願番号
Application Number:

特願2002-118189

[ST.10/C]:

[JP2002-118189]

REC'D 13 JUN 2003

WIPO

PCT

出願人
Applicant(s):

新日本理化株式会社

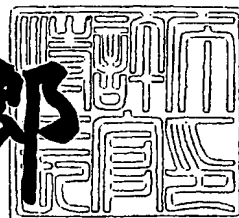
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3038908

【書類名】 特許願

【整理番号】 29902JP

【提出日】 平成14年 4月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C11C 3/08

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内

 【氏名】 中岡 久男

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内

 【氏名】 本谷 衛

【特許出願人】

 【識別番号】 000191250

 【氏名又は名称】 新日本理化株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065215

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三枝 英二

 【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

 【識別番号】 100076510

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

 【識別番号】 100086427

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液状植物性不飽和アルコール及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パーム油、ヤシ油及びパーム核油からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の植物油から得られる植物性不飽和脂肪酸及び／又はそのアルキルエステルを、銅含有量 3 0 p p m 以下の亜鉛系触媒の存在下で還元することにより得られる、ヨウ素価が 8 8 ～ 1 0 0 であり、曇点が 7 ℃ 未満であることを特徴とする液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 2】 ヨウ素価が 8 8 ～ 1 0 0 であり、曇点が 7 ℃ 未満であり、共役ジエン化合物含有量が 1 重量％以下であることを特徴とする液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 3】 1 5 0 ℃ で 1 0 分間加熱した場合のヘッドスペースガスクロマトグラムにより測定される揮発成分含有量が 5 0 0 p p m 以下である請求項 2 に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 4】 化粧品原料用の請求項 1、2 又は 3 に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 5】 請求項 1、2 又は 3 に記載の液状植物性不飽和アルコールのアルキレンオキシド付加物。

【請求項 6】 化粧品原料用の請求項 5 に記載のアルキレンオキシド付加物。

【請求項 7】 請求項 1、2 又は 3 に記載の液状植物性不飽和アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物の硫酸エステルのナトリウム塩、カリウム塩、トリエタノールアミン塩又はアンモニウム塩。

【請求項 8】 化粧品原料用の請求項 7 に記載の塩。

【請求項 9】 請求項 1、2 又は 3 に記載の液状植物性不飽和アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物のエーテルカルボン酸又はそのナトリウム塩、カリウム塩、トリエタノールアミン塩又はアンモニウム塩。

【請求項 1 0】 化粧品原料用の請求項 9 に記載のエーテルカルボン酸又は塩。

【請求項 1 1】 請求項 1、2 又は 3 に記載の液状植物性不飽和アルコールと脂肪酸及び乳酸からなる群より選ばれる酸とのエステル。

【請求項 1 2】 請求項 1、2 又は 3 に記載の液状植物性不飽和アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物とリン酸とのエステル。

【請求項 1 3】 化粧品原料用である請求項 1 1 又は 1 2 に記載のエステル。

【請求項 1 4】 パーム油、ヤシ油及びパーム核油からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の植物油から得られる植物性脂肪酸及び／又はそのアルキルエステルを、銅含有量 30 ppm 以下の亜鉛系触媒の存在下で還元することにより得られることを特徴とする液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 1 5】 亜鉛系触媒が、亜鉛－クロム酸化物、亜鉛－アルミニウム酸化物、亜鉛－アルミニウム－クロム酸化物及び亜鉛－クロム－マンガン酸化物、亜鉛－鉄酸化物、亜鉛－鉄－アルミニウム酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の触媒である請求項 1 4 に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 1 6】 さらに、得られた液状植物性不飽和アルコールを微水添することにより得られる請求項 1 4 又は 1 5 に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 1 7】 微水添触媒が、銅含有触媒である請求項 1 6 に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 1 8】 水素圧力 1.0 MPa ～ 常圧、温度 200 ～ 50℃ の条件下で微水添する請求項 1 6 又は 1 7 に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 1 9】 さらに、得られた液状植物性不飽和アルコールを脱臭することにより得られる請求項 1 4 から 1 8 のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 2 0】 脱臭を、100 ～ 200℃、0.1 ～ 70 KPa、水蒸気吹き込み量 0.1 ～ 20 重量％での水蒸気脱臭により行う請求項 1 9 に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 2 1】 さらに、蒸留工程を含む方法により得られる請求項 1 4 から 2 0 のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 22】 化粧品原料用の請求項 14 から 21 のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコール。

【請求項 23】 請求項 14 から 21 のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコールのアルキレンオキシド付加物。

【請求項 24】 化粧品原料用の請求項 23 に記載のアルキレンオキシド付加物。

【請求項 25】 請求項 14 から 21 のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物の硫酸エステル、ナトリウム塩、カリウム塩、トリエタノールアミン塩又はアンモニウム塩。

【請求項 26】 化粧品原料用の請求項 25 に記載の塩。

【請求項 27】 請求項 14 から 21 のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物のエーテルカルボン酸又はそのナトリウム塩、カリウム塩、トリエタノールアミン塩又はアンモニウム塩。

【請求項 28】 化粧品原料用の請求項 27 に記載のエーテルカルボン酸又は塩。

【請求項 29】 請求項 14 から 21 のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコールと脂肪酸及び乳酸からなる群より選ばれる酸とのエステル。

【請求項 30】 請求項 14 から 21 のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物とリン酸とのエステル。

【請求項 31】 化粧品原料用である請求項 29 又は 30 に記載のエステル。

【請求項 32】 パーム油、ヤシ油及びパーム核油からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の植物油から得られる植物性脂肪酸及び／又はそのアルキルエステルを、銅含有量 30 ppm 以下の亜鉛系触媒の存在下で還元する工程を含むことを特徴とする液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【請求項 33】 亜鉛系触媒が、亜鉛－クロム酸化物、亜鉛－アルミニウム酸化物、亜鉛－アルミニウム－クロム酸化物及び亜鉛－クロム－マンガン酸化物、亜鉛－鉄酸化物、亜鉛－鉄－アルミニウム酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の触媒である請求項 32 に記載の液状植物性不飽和アルコールの製造

方法。

【請求項34】 さらに、得られた液状植物性不飽和アルコールを微水添する工程を含む請求項32又は33に記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【請求項35】 微水添触媒が、銅含有触媒である請求項34に記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【請求項36】 水素圧力1.0MPa～常圧、温度200～50℃で微水添する請求項34又は35に記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【請求項37】 さらに、得られた液状植物性不飽和アルコールを脱臭する工程を含む請求項32から36のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【請求項38】 脱臭を100～200℃、0.1～70KPa、水蒸気吹き込み量0.1～20重量%での水蒸気脱臭により行う請求項37に記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【請求項39】 さらに、蒸留工程を含む請求項32から38のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は液状植物性不飽和アルコール及びその製造方法に関する。詳しくは、本発明は、化粧品原料として適する高品位の液状植物性不飽和アルコール及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

オレイルアルコールを代表とする不飽和アルコールは、そのまま又はアルキレンオキシド付加物として、化粧品や繊維油剤などに使用される有用な化合物である。

【0003】

従来、このような不飽和アルコールは、抹香鯨から得られるワックスのけん化

分解及び金曹還元法によって得られていた。抹香鯨の捕鯨が禁止された後は、牛脂、豚脂などの不飽和脂肪酸のトリグリセリドを原料として得られる不飽和脂肪酸及び／又はそのメチルエステルをエステル還元することにより当該不飽和アルコールを製造する方法が提案され（特許公告昭和45-2562号公報）、この方法が主流になった。

【0004】

さらに、最近のBSE（牛海綿状脳症）問題を契機として、植物系油脂を原料とした当該不飽和アルコールが注目されるようになってきた。特に、スキンローション、スキนครリーム、シャンプー、リンス、ヘアトリートメントなどの化粧品は、身体や頭髮に使用するものであることから、植物系油脂を原料とした不飽和アルコールが原料として求められるようになってきた。さらに、当該不飽和アルコールは、植物系原料を使用したという製品のイメージが好まれることから、化粧品原料として注目を浴びている素材である。

【0005】

ここで、不飽和アルコールが用いられるのは、その液状保持性のためである。さらに、液体の曇り又は濁りは商品価値を著しく低減させるため、液状化粧品と呼称し得るためには、日本の家屋の居住空間の、冬季に暖房のない10℃程度の居室において、濁ったり、固形分が沈殿しないことが必要である。

【0006】

曇点が余りに高いと、含有される微量成分が結晶化し易くなり、保存中に曇りが生じ易くなる。さらに、曇点が高いと、液状製品がドラム等の内部で部分的に結晶化し、それが沈殿して組成の一部変動が起こり易くなる。従って、実用上十分に低い曇点の表示をしない場合には、それが液状製品として致命的な欠陥となる。

【0007】

また、化粧品原料等としての不飽和アルコールは、光に対して安定で色相が長期にわたり変化しないことが求められる。

【0008】

さらに、不飽和アルコールをアルキレンオキシド付加物として使用する場合に

は、当該不飽和アルコールは、触媒として使用される水酸化カリウムの存在下で着色し難いことが求められる。また、不飽和アルコールを飽和若しくは不飽和脂肪酸、乳酸又はリン酸等とのエステルとして使用する場合には、当該不飽和アルコールは、触媒として使用される ρ -トルエンスルホン酸又は硫酸の存在下で着色し難いことが求められる。また、不飽和アルコールを硫酸エステル塩として使用する場合には、クロルスルホン酸や酸性 SO_3 ガスや中和前の酸性硫酸エステルの共存下で着色し難いことが求められる。

【0009】

即ち、液状植物性不飽和アルコールを化粧品用誘導体の原料として使用するには、酸性物質又は塩基性物質との共存下での色相安定性が求められている。

【0010】

さらに、化粧品原料等としての不飽和アルコールは、それ自体の臭気が極めて又は全く感じられないことが求められるのみならず、不飽和アルコールが配合された製品の香りが変化したり香りの立ち上がりが悪くなってはならない。

【0011】

ここで、液状植物性不飽和アルコール及びその製造方法を開示している文献として以下の文献が挙げられる。

【0012】

例えば、公表特許平成9-504013号公報は、ヨウ素価20~110の植物系不飽和アルコール及びこの不飽和アルコールを CuCrO_4 触媒を用いて製造することを開示している。また、得られた植物系不飽和アルコールは、酸化に対して安定な脂肪アルコールであり、好ましい低温挙動を示すと記載されている。特に、共役ジエン含有量が4.5%以下である脂肪アルコールが酸化に対する安定性に優れるために好ましいことが記載されている。さらに、実施例において、ヨウ素価73.9、共役リノレイン酸含有量3.2%、脂肪アルコールが軟化点22.9℃である不飽和アルコールを CuCrO_4 触媒を用いた例が記載されている。

【0013】

公表特許平成9-504013号公報における「好ましい低温挙動」は軟化点

が低いことを示している。軟化点は、固体の温度を上昇していく過程で一部が溶解を開始して、固体が柔らかくなる温度を示す。すなわち、公表特許平成9-504013号公報における「低温挙動」は、固体の成分の内の主成分の融点に起因する低温挙動である。

【0014】

また、公表特許平成10-502654号公報は、ラウリン油由来の不飽和脂肪酸を原料として得られる、ヨウ素価85~100の植物系不飽和アルコール、及び、この不飽和アルコールをCu/Cr/Zn若しくはCu/Cr/Cd混合酸化物系の固定床反応又は銅クロマイトを20~40重量%を含むシリカゲル担持触媒のトリクル相で製造する方法を開示している。また得られる植物系不飽和アルコールは、酸化に対して安定であること、及び、好ましい低温挙動を示すことが記載されている。

【0015】

公表特許平成10-502654号公報における「好ましい低温挙動」は凝固点が低いことを示している。凝固点は、液体の温度を降下させていく過程で全体が固化を開始する温度を示す。即ち、公表特許平成10-502654号公報における「低温挙動」は、液体の成分の内の主成分の融点に起因する低温挙動である。

【0016】

しかし、主成分の凝固点又は軟化点は、主成分の種類を選択することにより比較的容易にコントロールできる。これに対して、不飽和アルコールの曇点上昇の原因となる微量の結晶化成分は、不飽和アルコールの製造方法、特に使用する触媒によっては、混入を避けることが極めて困難である

また、公表特許平成9-504013号公報及び公表特許平成10-502654号公報には、酸性物質又は塩基性物質の存在下での色相安定性及び色相の長期耐光性が全く記載されていない。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以下の課題を達成できる発明を含む。

- ① 液状保持性が良好で、かつ、温度変化しても曇りが生じ難い液状植物性不飽和アルコール及びその製造方法。
- ② 液状保持性が良好であるとともに温度変化しても曇りが生じ難く、かつ、色相長期耐光性及び酸性物質又は塩基性物質の存在下での色相安定性に優れた液状植物性不飽和アルコール及びその製造方法。

【 0 0 1 8 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために本発明者は研究を重ね、以下の知見を見出した。

- (1) 液状不飽和アルコール中に極めてわずかでも結晶化温度が高い成分が含まれていると、温度低下に伴いその一部が結晶化して曇りが生じる。従って、液状不飽和アルコールの温度変化に対する曇りの指標として曇点が重要である。ヨウ素価 88～100かつ曇点 7℃未満とすることにより、比較的広い温度範囲で液状を保つことができると共に、温度変化による曇りの発生が観察されない又は殆ど観察されない不飽和アルコールになる。
- (2) 植物油から得られる植物性不飽和脂肪酸又はそのエステルの還元により、ヨウ素価を低下させることなく（即ち、不飽和アルコールの飽和アルコールへの変化を抑えて）、曇点 7℃未満の不飽和アルコールを得るためには、還元触媒として、銅の含有量が 30 ppm 以下と極めて少ない亜鉛系触媒を使用することが有効である。
- (3) 液状植物性不飽和アルコール中に共役ジエンが含まれないか又はその含有量を特に 1 重量%以下、特に 0.5 重量%以下と低くすることにより、その不飽和アルコールは、酸性物質又は塩基性物質の存在下での色相安定性が向上するとともに、光に対する長期安定性が向上する。
- (4) 液状植物性不飽和アルコールを微水添することにより、ヨウ素価の低下及び曇点の上昇を招くことなく、共役ジエン含有量を低下させることができる。これに対して、共役ジエン含有量を低下させる方法として従来行われていた、エステル還元時の温度を上げる方法では、共役ジエンの含有量の低下に伴い、不飽和アルコールが飽和アルコールに変化してヨウ素価が低下し、また曇点が高くなる傾向にある。

【 0 0 1 9 】

前記知見に基づき本発明は、以下の各項の液状植物性不飽和アルコール及びその製造方法を提供する。

【 0 0 2 0 】

項 1. パーム油、ヤシ油及びパーム核油からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の植物油から得られる植物性不飽和脂肪酸及び／又はそのアルキルエステルを、銅含有量 3 0 p p m 以下の亜鉛系触媒の存在下で還元することにより得られる、ヨウ素価が 8 8 ～ 1 0 0 であり、曇点が 7℃ 未満である液状植物性不飽和アルコール。

【 0 0 2 1 】

項 2. ヨウ素価が 8 8 ～ 1 0 0 であり、曇点が 7℃ 未満であり、共役ジエン化合物含有量が 1 重量% 以下である液状植物性不飽和アルコール。

【 0 0 2 2 】

項 3. 1 5 0℃ で 1 0 分間加熱した場合のヘッドスペースガスクロマトグラムにより測定される揮発成分含有量が 5 0 0 p p m 以下である項 2 に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【 0 0 2 3 】

項 4. 化粧品原料用の項 1、2 又は 3 に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【 0 0 2 4 】

項 5. 項 1、2 又は 3 に記載の液状植物性不飽和アルコールのアルキレンオキシド付加物。

【 0 0 2 5 】

項 6. 化粧品原料用の項 5 に記載のアルキレンオキシド付加物。

【 0 0 2 6 】

項 7. 項 1、2 又は 3 に記載の液状植物性不飽和アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物の硫酸エステルのナトリウム塩、カリウム塩、トリエタノールアミン塩又はアンモニウム塩。

【 0 0 2 7 】

項 8. 化粧品原料用の項 7 に記載の塩。

【0028】

項9. 項1、2又は3に記載の液状植物性不飽和アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物のエーテルカルボン酸又はそのナトリウム塩、カリウム塩、トリエタノールアミン塩又はアンモニウム塩。

【0029】

項10. 化粧品原料用の項9に記載のエーテルカルボン酸又は塩。

【0030】

項11. 項1、2又は3に記載の液状植物性不飽和アルコールと脂肪酸及び乳酸からなる群より選ばれる酸とのエステル。

【0031】

項12. 項1、2又は3に記載の液状植物性不飽和アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物とリン酸とのエステル。

【0032】

項13. 化粧品原料用である項11又は12に記載のエステル。

【0033】

項14. パーム油、ヤシ油及びパーム核油からなる群より選ばれる少なくとも1種の植物油から得られる植物性脂肪酸及び／又はそのアルキルエステルを、銅含有量30ppm以下の亜鉛系触媒の存在下で還元することにより得られる液状植物性不飽和アルコール。

【0034】

項15. 亜鉛系触媒が、亜鉛－クロム酸化物、亜鉛－アルミニウム酸化物、亜鉛－アルミニウム－クロム酸化物及び亜鉛－クロム－マンガニ酸化物、亜鉛－鉄酸化物、亜鉛－鉄－アルミニウム酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒である項14に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【0035】

項16. さらに、得られた液状植物性不飽和アルコールを微水添することにより得られる項14又は15に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【0036】

項17. 微水添触媒が、銅含有触媒である項16に記載の液状植物性不飽和ア

ルコール。

【0037】

項18. 水素圧力1.0MPa～常圧、温度200～50℃の条件下で微水添する項16又は17に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【0038】

項19. さらに、得られた液状植物性不飽和アルコールを脱臭することにより得られる項14から18のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコール。

【0039】

項20. 脱臭を、100～200℃、0.1～70KPa、水蒸気吹き込み量0.1～20重量%での水蒸気脱臭により行う項19に記載の液状植物性不飽和アルコール。

【0040】

項21. さらに、蒸留工程を含む方法により得られる項14から20のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコール。

【0041】

項22. 化粧品原料用の項14から21のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコール。

【0042】

項23. 項14から21のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコールのアルキレンオキシド付加物。

【0043】

項24. 化粧品原料用の項23に記載のアルキレンオキシド付加物。

【0044】

項25. 項14から21のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物の硫酸エステルナトリウム塩、カリウム塩、トリエタノールアミン塩又はアンモニウム塩。

【0045】

項26. 化粧品原料用の項25に記載の塩。

【0046】

項 27. 項 14 から 21 のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物のエーテルカルボン酸又はそのナトリウム塩、カリウム塩、トリエタノールアミン塩又はアンモニウム塩。

【0047】

項 28. 化粧品原料用の項 27 に記載のエーテルカルボン酸又は塩。

【0048】

項 29. 項 14 から 21 のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコールと脂肪酸及び乳酸からなる群より選ばれる酸とのエステル。

【0049】

項 30. 項 14 から 21 のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物とリン酸とのエステル。

【0050】

項 31. 化粧品原料用である項 29 又は 30 に記載のエステル。

【0051】

項 32. パーム油、ヤシ油及びパーム核油からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の植物油から得られる植物性脂肪酸及び／又はそのアルキルエステルを、銅含有量 30 ppm 以下の亜鉛系触媒の存在下で還元する工程を含む液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【0052】

項 33. 亜鉛系触媒が、亜鉛－クロム酸化物、亜鉛－アルミニウム酸化物、亜鉛－アルミニウム－クロム酸化物及び亜鉛－クロム－マンガン酸化物、亜鉛－鉄酸化物、亜鉛－鉄－アルミニウム酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の触媒である項 32 に記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【0053】

項 34. さらに、得られた液状植物性不飽和アルコールを微水添する工程を含む項 32 又は 33 に記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【0054】

項 35. 微水添触媒が、銅含有触媒である項 34 に記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【0055】

項36. 水素圧力1.0MPa～常圧、温度200～50℃で微水添する項34又は35に記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【0056】

項37. さらに、得られた液状植物性不飽和アルコールを脱臭する工程を含む項32から36のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【0057】

項38. 脱臭を100～200℃、0.1～70KPa、水蒸気吹き込み量0.1～20重量%での水蒸気脱臭により行う項37に記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【0058】

項39. さらに、蒸留工程を含む項32から38のいずれかに記載の液状植物性不飽和アルコールの製造方法。

【0059】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。先ず、本発明の製造方法を説明し、次にその方法により得られる本発明の液状植物性不飽和アルコールを説明する。

(1) 本発明の製造方法基本的構成

本発明の液状植物性不飽和アルコールの製造方法は、パーム油、ヤシ油及びパーム核油からなる群より選ばれる少なくとも1種の植物油から得られる植物性不飽和脂肪酸及び／又はそのアルキルエステルを、銅含有量30ppm以下の亜鉛系触媒の存在下で還元する工程を含む方法である。

原料

前述したように植物性不飽和脂肪酸の原料油としては、パーム油、ヤシ油及びパーム核油からなる群より選ばれる少なくとも1種の植物油を使用できる。また、パーム油等を後述する冷却固体分別することにより得られるパームオレイン油又はパームステアリン油等も好適に使用できる。

【0060】

パーム油、ヤシ油及びパーム核油は、原料として必要とされる供給量の確保が確実である。これらの油脂は、東南アジアでプランテーションにより生産された原料から得られる。東南アジア地方はいずれの季節でも原料種子の生育に適しているために、年間を通じてその植物が栽培されていることから、常に新鮮な原料種子が入手できる。さらに、搾油設備が栽培地の近隣に設置されているために品質良好な油脂が定常的に生産されていることから、確実に安価なアルコール原料である。

【0061】

パーム油、ヤシ油及びパーム核油は、品質的には、酸化安定性及び色相安定性の双方が不安定なリノール酸成分の含有量が少ない。このことは、ヨウ素価88～100程度、曇点7℃未満、さらに好ましくは共役ジエン化合物の含有量1重量%以下の不飽和アルコールの製造に有利である。

【0062】

これに対して、従来植物性不飽和アルコールの原料として使用されていた大豆油又は亜麻仁油から得られる不飽和脂肪酸は、リノール酸成分の含有量が多い。リノール酸成分は共役ジエン化合物の発生源となる化合物である。従って、大豆油又は亜麻仁油を原料として用い、本発明方法により亜鉛系触媒を用いて還元を行うと、本発明の不飽和アルコール（ヨウ素価88～100）よりもはるかに高いヨウ素価（110～130程度）の不飽和アルコールが得られてしまう。さらに、共役ジエン化合物の含有量が15重量%程度と非常に多い不飽和アルコールが得られてしまう。

【0063】

原料油のリノール酸成分の含有量が多くても、本発明方法よりも高い反応温度で還元を行う場合には、ヨウ素価88～100程度の不飽和アルコールを製造することはできるが、得られた不飽和アルコールは曇点が高く、本発明のような曇点7℃未満の不飽和アルコールは得られない。

【0064】

さらに、パーム油、ヤシ油、パーム核油は、前述した新鮮な原料種子から搾油することにより得られるために、酸化劣化されていない原料脂肪酸が得られる。

これにより、色相安定性の良好な高品位の不飽和アルコールが得られる。これに対して、古い植物油から得られた脂肪酸やそのアルキルエステルからは色相安定性の良好な不飽和アルコールは得られない。

【0065】

しかし、従来、パーム油、ヤシ油又はパーム核油を原料として使用することによって、実用上十分な液状保持性を有する不飽和アルコール製品は製造されていない。

【0066】

パーム油、ヤシ油及びパーム核油からなる群より選ばれる少なくとも1種の植物油を、加水分解することにより植物性不飽和脂肪酸が得られ、この植物性不飽和脂肪酸を被還元原料として使用できる。あるいはさらに、この植物性不飽和脂肪酸をアルコールでエステル化するか、又は、植物油とアルコールとのエステル交換反応により、植物性不飽和脂肪酸のアルキルエステルが得られ、これらのアルキルエステルも被還元原料として使用できる。アルコールは、炭素数1～4のアルコールを使用でき、効率よくエステル還元を行える点で、特にメチルアルコールが好ましい。

【0067】

被還元原料としては、このようにして得られた植物性不飽和脂肪酸及び／又はそのアルキルエステルをそのまま使用してもよいが、蒸留することにより炭素数16～18の成分、特に炭素数18の成分を濃縮したものをを用いることが好ましい。

【0068】

さらに、必要に応じて、蒸留及び冷却固体分別操作により、メチルエステルに換算したヨウ素価が75～100程度、特に80～100程度の不飽和脂肪酸又はアルキルエステルとしたものをを用いることが好ましい。

【0069】

特に、蒸留及び／又は冷却固体分別操作により得られる、オレイン酸含有量の高い不飽和脂肪酸又は／及びそのアルキルエステルを使用することが好ましい。例えば、パーム核油を加水分解、蒸留し、冷却固体分別操作により、ヨウ素価8

5～95程度とした不飽和脂肪酸は、オレイン酸含量が高く、かつ、凝固点が低いために好ましい。

【0070】

さらに、後述する還元反応や還元反応物の蒸留の際に生じる不飽和脂肪酸と不飽和アルコールとの蠟エステルも被還元原料として使用することができる。

還元反応

前述した原料の植物性不飽和脂肪酸又は／及びその炭素数1～4のアルキルエステルを、銅含有量が30ppm以下の亜鉛系触媒の存在下で、高温及び高圧で処理することにより還元する。

【0071】

亜鉛系触媒の銅含有量は、特に20ppm以下であることが好ましい。銅は実質的に含まれていないことが最も好ましい。銅含有量が余りに高いと、得られる不飽和アルコールの曇点が高くなりすぎるが、本発明の範囲であればこのような問題は生じない。

【0072】

亜鉛系触媒としては、特に限定されず、例えば亜鉛－クロム酸化物、亜鉛－アルミニウム酸化物、亜鉛－アルミニウム－クロム酸化物、亜鉛－クロム－マンガニ酸化物、亜鉛－鉄酸化物、亜鉛－鉄－アルミニウム酸化物等の脂肪酸の還元触媒として公知のものを使用できる。これらの触媒は、1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0073】

反応温度は250～350℃程度、特に250～300℃程度とするのが好ましい。反応圧力は5～35MPa程度、特に15～30MPa程度とするのが好ましい。滞留時間（反応時間）は1～20時間程度とすればよい。

【0074】

これにより、ヨウ素価88～100程度、曇点7℃未満の液状植物性不飽和アルコールが得られる。

【0075】

さらに必要に応じて、還元粗物の蒸留を行うことにより炭素数18の成分を濃

縮することができ、さらに微量に溶解する亜鉛等の金属イオン及び触媒微粉等の夾雑物を除去することもできる。蒸留は、通常150～250℃程度の温度、0.1～15KPa程度の圧力の条件下で行うことが好ましい。

【0076】

また、蒸留時にNaOH、KOH、チタンテトラブトキシドなどのエステル交換触媒を、300～5ppmとなるように添加した状態で蒸留することにより、不飽和脂肪酸と生じた不飽和アルコールとの蠟エステルを得ることができる。このエステルは、還元反応原料として再使用することができる。

微水添

さらに、得られた液状植物性不飽和アルコールを微水添することが好ましい。本発明における微水添とは、共役ジエン結合を実質的に選択的にモノエン結合に水素化し、結果として曇点上昇を引き起こさないで水素化する工程をいう。

【0077】

微水添触媒としては、通常、銅触媒を用いることが好ましい。銅触媒としては、銅、銅-亜鉛、銅-クロム、銅-亜鉛-クロム、これらの酸化物、これらにモリブデン、タングステン、マグネシウム、バリウム、アルミニウム、カルシウム、ジルコニウム及びこれらの酸化物を添加した変性触媒などが挙げられる。

【0078】

具体的には、銅酸化物、銅-亜鉛-クロム酸化物、銅-クロム-亜鉛-マグネシウム酸化物、銅-亜鉛-クロム-バリウム酸化物、銅-亜鉛酸化物、銅-亜鉛-マグネシウム酸化物、銅-亜鉛-アルミニウム酸化物、銅-クロム酸化物、銅-クロム-マグネシウム酸化物、銅-クロム-マンガン酸化物、銅-クロム-バリウム酸化物、銅-クロム-バリウム-マグネシウム酸化物、銅-クロム-マンガン-バリウム酸化物、銅-クロム-マンガン-マグネシウム酸化物などが例示される。特に、銅-クロム、銅-クロム-マンガン酸化物、銅-クロム-バリウム酸化物、銅-クロム-マンガン-バリウム酸化物又は銅-亜鉛-アルミニウム酸化物が好ましい。これらの触媒は、1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0079】

これらの触媒としては、例えばN-203、N203S、N203SD、N203SDB、E01-X1（以上、日揮化学（株）製）、Cu-0202P、Cu-1106P、Cu-1800P、Cu1850P、Cu-1950P、Cu-0891P（以上、エヌ・イー・ケムキャット（株）製）、CB-2、C-5A、C-100、C-700、C-900（以上、堺化学工業（株）製）等の市販の触媒を用いることもできる。これらの触媒は、1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0080】

例えば前述した微水添触媒は、そのまま使用してもよいが、その強度を向上させるためにシリカ、アルミナ、珪藻土、白土、カーボン又はグラファイトなどの担体に担持した状態で使用することもできる。

【0081】

触媒の使用量は、原料の不飽和アルコールに対して、1～0.05重量%程度、特に0.5～0.1重量%程度、さらに特に0.2～0.1重量%程度とすることが好ましい。触媒量が余りに少ないと実用上十分な反応速度が得られない。触媒量が余りに多いと、反応選択性が低下して、その結果、共役ジエン含有量が低下するだけでなく、ヨウ素価が低下する傾向にある。本発明の範囲であればこのような問題は生じない。

【0082】

微水添反応は、回分反応としてもよく連続反応としてもよい。

【0083】

回分反応の場合には、反応温度を100～200℃程度、特に120～170℃程度とすることが好ましい。また、反応圧力を1MPa～常圧程度、特に0.5～0.05MPa程度とすることが好ましい。微水添反応時の温度又は圧力が余りに高いと曇点が上昇し、余りに低いと実用上十分な反応速度が得られない。本発明の範囲であればこのような問題は生じない。

【0084】

微水添反応を連続反応で行う場合には、成形触媒を反応塔に充填し、活性化後、原料不飽和アルコール及び水素を流下併流もしくは上昇併流させることにより

反応を行う。反応温度は50～150℃程度、特に50～100℃程度とすることが好ましい。また、反応圧力は1MPa～常圧程度、特に0.5～0.05MPa程度とするのが好ましい。微水添反応時の温度又は圧力が余りに高いと曇点が増し、余りに低いと実用上十分な反応速度が得られない。本発明の範囲であればこのような問題は生じない。

【0085】

微水添により、ヨウ素価88～100程度、曇点7℃未満、共役ジエン含有量が1重量%以下の不飽和アルコールが得られる。

【0086】

さらに、得られた不飽和アルコールを蒸留して、炭素数18成分、特にオレイルアルコールが濃縮されたものを得ることができる。

【0087】

本発明の方法において蒸留を行う場合には、蒸留工程は以下の1)～3)のいずれに対して行ってもよい。また、1)～3)に対して重複して行ってもよい。

- 1) 植物油の加水分解により得られる脂肪酸及び／又はそのアルキルエステル
- 2) 脂肪酸及び／又はそのアルキルエステルを還元することにより得られる不飽和アルコール（還元粗物）
- 3) 微水添により得られる不飽和アルコール

脱臭

本発明方法は、脱臭工程を含むことができる。脱臭は、植物性脂肪酸及び／又はそのアルキルエステルの還元により得られる不飽和アルコールに対して行うことができる。また、蒸留、微水添等を行った後に脱臭操作を行うこともできる。脱臭は、製品化の直前に行うのが最も好ましい。

【0088】

脱臭方法としては、不飽和アルコール等の脱臭方法として公知の方法を採用できる。このような公知の方法として、例えば水蒸気脱臭、減圧トッピング、薄膜蒸留、活性炭吸着等の方法が挙げられる。特に、水蒸気脱臭法が好ましい。水蒸気脱臭法とその他の脱臭法を併用することもできる。

【0089】

水蒸気脱臭は、不飽和アルコールに対して温度100～200℃程度、圧力0.1～70KPa程度の条件下で、水蒸気を吹き込むことにより行うことが好ましい。このときの吹き込み水蒸気量は、不飽和アルコールに対して、水の重量に換算して0.1～20重量%程度とするのが好ましい。

【0090】

温度100～170℃程度、圧力0.1～70KPa程度の条件とするのがより好ましい。このときの吹き込み水蒸気量は、不飽和アルコールに対して、水の重量に換算して0.1～20重量%程度とするのが好ましい。

【0091】

不飽和アルコールに対して、温度120～150℃程度、圧力0.1～70KPa程度、吹き込み水蒸気量が不飽和アルコールに対して、水の重量換算で1～10重量%程度の条件とするのが、より好ましい。

【0092】

水蒸気吹き込み量が余りに少ないと脱臭効果が不十分となり、余りに多いと目的とする不飽和アルコールまでもが留出してしまい、歩留まりが悪くなる。本発明の範囲であれば、このような問題は生じない。

【0093】

以上の脱臭操作により、臭気成分が除去されて臭気の少ない不飽和アルコールが得られる。臭気成分には、短鎖の飽和又は不飽和アルデヒドを始めとする極めて多様な成分が含まれる。臭気成分は、通常、比較的揮発し易い化合物群である。よって、脱臭工程の完了は、人間の官能評価によって確認することもできるが、ヘッドスペースガスクロマトグラムや匂いセンサーのような機器分析により、数値で客観的に確認することもできる。

【0094】

この脱臭工程により、150℃で10分間加熱した場合の、ヘッドスペースガスクロマトグラムを用いて測定される揮発成分量が、不飽和アルコールに対して500ppm以下である臭気の少ない不飽和アルコールが得られる。

(2) 本発明の不飽和アルコール

本発明の不飽和アルコールは、ヨウ素価が88～100程度であり、曇点が7

℃未満である液状植物性不飽和アルコールである。

【 0 0 9 5 】

本発明において、曇点は J I S K 2 2 6 9 の方法に準拠して測定された値である。

【 0 0 9 6 】

ヨウ素価が余りに高いと、リノールアルコールの含有量が多くなりすぎて良好な色相安定性を保つことが困難になる。逆に、ヨウ素価が余りに余りに低いと、飽和アルコールの含有量が多くなりすぎて使用及び保存環境温度で液状を保つことが困難になる。本発明の範囲であればこのような問題が生じない。

【 0 0 9 7 】

また、曇点が余りに高いと、含有される微量成分が結晶化し易くなり、保存中等に曇り又は濁りが生じ易くなる。さらに、液状の製品がドラムやタンクの内部で部分的に結晶化し、それが沈殿して、組成の一部変動が起こり、液状製品として致命的な欠陥となる。本発明の範囲であればこのような問題は生じない。

【 0 0 9 8 】

曇点は、特に 6℃以下であることが好ましい。曇点の下限値は特に限定されないが、通常は 4℃程度である。

【 0 0 9 9 】

また、本発明の不飽和アルコールは、共役ジエン含有量が 1 重量%以下、特に 0. 5 重量%以下、さらに特に 0. 2 重量%以下であることが好ましい。共役ジエンの含有量が余りに多くなると、酸性物質や塩基性物質の存在下での色相安定性が不十分になって、不飽和アルコールから用途に応じた誘導体とする場合に着色したり、色相の長期耐光性が不十分になって製品の保存中に着色する場合がある。本発明の範囲であれば、酸性物質や塩基性物質の存在下での色相安定性及び長期耐光性が非常に優れたものとなる。

【 0 1 0 0 】

本発明の不飽和アルコールは、150℃で10分間加熱した場合のヘッドスペースガスクロマトグラムにより測定した揮発成分量が 500 p p m 以下、特に 100 p p m 以下、さらに特に 50 p p m 以下であることが好ましい。揮発成分量

が余りに多いと、その成分による臭気を感じられたり、製品の香りを変化させたり、製品の香りの立ち上がりが悪くなる場合がある。本発明の範囲であれば、このような問題が生じない。

【0101】

また、本発明の不飽和アルコールは、オレイルアルコールの含有量が70重量%以上、特に85重量%以上であることが好ましい。オレイルアルコールの含有量の上限は特に限定されず、100重量%であってもよい。オレイルアルコールの含有量が余りに少ないと酸化に対する安定性が悪くなる場合があるが、本発明の範囲であればこのような問題は生じない。

誘導体

本発明の不飽和アルコールは、以下の誘導体とすることができる。

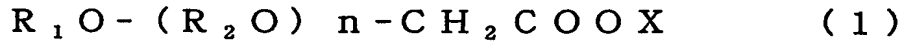
- a) 本発明の不飽和アルコールの低級アルキレンオキシドの付加物。低級アルキレンオキシドとしては、例えば炭素数2～3のアルキレンオキシドを挙げることができる。このようなアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、トリメチレンオキシド又は1-メチルエチレンオキシドが挙げられる。アルキレンオキシドの付加数は、通常、平均値で1～100、特に2～50が好ましい。
- b) 本発明の不飽和アルコール又はa)のアルキレンオキシド付加物の硫酸エステルのナトリウム塩、カリウム塩、トリエタノールアミン塩又はアンモニウム塩。硫酸エステルは2置換エステルであっても1置換エステル（半エステル）であってもよい。
- c) 本発明の不飽和アルコール又はa)のアルキレンオキシド付加物のエーテルカルボン酸又はそのナトリウム塩、カリウム塩、トリエタノールアミン塩又はアンモニウム塩。

【0102】

本発明におけるエーテルカルボン酸又はそのナトリウム塩、カリウム塩又はトリエタノールアミン塩、アンモニウム塩には、原料のアルコール又はa)のアルキレンオキシド付加物をアルカリを用いてアルコラートとし、次いでモノクロル酢酸を添加することによりエーテル結合を形成して得られる化合物が含まれる。本発明のエーテルカルボン酸は、下記の一般式(1)で表される化合物である。

【0103】

【式1】



【0104】

(式中、 R_1 は本発明の不飽和アルコール残基を示し、 R_2 はエチレン基、プロピレン基又は1-メチルエチレン基を示し、 X はH、Na、K又はトリエタノールアンモニウム、アンモニウムを示し、 n は平均値で0～10の整数を示す。)

- d) 本発明の不飽和アルコール又はa)のアルキレンオキシド付加物のモノ、ジ又はトリ-リン酸エステル。
- e) 本発明の不飽和アルコールと炭素数12～18の飽和又は不飽和脂肪酸とのエステル。
- f) 本発明の不飽和アルコールと乳酸とのエステル。

用途

本発明の不飽和アルコールは、例えば衣料用、台所用又はハウスホールド用の洗剤原料、繊維油剤などとして好適に使用できる。

【0105】

この場合には、不飽和アルコールのままで使用されてもよいが、アルキレンオキシド付加物、硫酸エステル塩、アルキレンオキシド付加物の硫酸エステル塩、脂肪酸とのエステル、エーテルカルボン酸などの誘導体として使用されてもよい。

【0106】

また、本発明の不飽和アルコールは、シャンプー、リンス、ヘアトリートメントのようなヘアケア用品、スキนครリーム、スキンローション、ハンドソープ、ボディソープのようなボディケア用品等のパーソナルケア用品（化粧品）の原料として好適に使用できる。

【0107】

この場合には、不飽和アルコールのままで使用することもできるが、脂肪酸エステル、乳酸エステル、アルキレンオキシド付加物、硫酸エステル塩、アルキレ

ンオキシド付加物の硫酸エステル塩、リン酸エステル（特に、トリエステル）、アルキレンオキシド付加物のリン酸エステル（特に部分エステル）、エーテルカルボン酸などとして使用することもできる。

【0108】

化粧品原料用に使用する場合には、蒸留及び／又は脱臭工程を経た臭気成分の少ないものを使用することが好ましい。

【0109】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び試験例を挙げてより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0110】

以下の実施例において、曇点はJISK2269に準拠して測定した。また、色相（ハーゼン）はJISK0071-1に準拠して測定し、色相（ガードナー）はJISK0071-2に準拠して測定した。

【0111】

実施例1

パームカーネル油を加水分解することにより得られた脂肪酸を蒸留し、冷却固体分別することにより得られた不飽和脂肪酸（ヨウ素価93.4、glc組成C12:0.6、C14:0.6、C16:5.5%、C18:1.4%、C18F1:79.3%、C18F2:11.8%、C18F3:0.5、C20F1:0.3）（商品名：PALMAC750：アシッドケム社）10kgをメチルアルコール10kg及びp-トルエンスルホン酸0.1kgを用いてエステル化したメチルエステルを原料として用いた。このメチルエステルを、銅含有量が5ppmの亜鉛-クロム触媒存在下で、反応圧力20MPa、反応温度290℃、原料供給空塔速度0.3/h⁻¹で還元した。得られた還元粗物を蒸留して、下記の不飽和アルコールを得た。

ヨウ素価89.7

曇点 4.1℃

組成

C12 0.2

C14	0.6
C16	5.9%
C18	1.8%
C18F1	81.9%
C18F2	2.9%
C20F1	0.3%
共役ジエン	6.4%

比較例 1

銅含有量が78ppmの亜鉛-クロム触媒を使用した以外は、実施例1と同様な操作を行った。得られた不飽和アルコールの曇点は10℃であった。

【0112】

実施例 2

パーム油を加水分解した脂肪酸を蒸留し、冷却固体分別することにより得られた不飽和脂肪酸（ヨウ素価98.3、glc組成C14:0.5%、C16:5.0%、C18:1.8%、C18F1:74.5%、C18F2:18.1%、C20F1:0.1）10kgをメチルアルコール10kg及びp-トルエンスルホン酸0.1kgを用いてエステル化することにより得られたメチルエステルを原料として用いた。このメチルエステルを、銅含有量15ppmの亜鉛クロム触媒存在下、反応圧力20MPa、反応温度290℃、原料供給空塔速度0.3/h⁻¹の条件で還元した。還元粗物を蒸留することにより、下記の不飽和アルコールを得た。

ヨウ素価96.8

曇点 3.4℃

組成

C14	0.4%
C16	5.3%
C18	2.0%
C18F1	77.7%
C18F2	5.3%

C20F1 0.1%

共役ジエン 9.2%

実施例3（微水添・脱臭）

5 L容量の電磁攪拌式オートクレーブに1500 gの実施例1で得られた不飽和アルコールと銅－クロム－マンガン－バリウム酸化物触媒（堺化学（株）社製C-900）2.3 gを仕込み、系内を水素で置換した後、150～160℃、水素圧0.1～0.2 MPaで、3時間反応させた。冷却後、触媒をろ別した。

【0113】

このもの1000 gを、45 cmのビドマー型精留塔を取り付けたクライゼンフラスコに入れ、減圧蒸留を行った。前留分を仕込量に対し6重量%留出させた後、主留分を留出させた。このときの主留分の歩留まりは91重量%であった。この主留分を、140℃、1.1 KPaの条件下で、水蒸気蒸留を行い、下記の不飽和アルコールを得た。このとき吹き込み水蒸気量は仕込んだ主留分に対し2重量%であった。

【0114】

これにより以下の不飽和アルコールが得られた。

ヨウ素価 91.6

曇点 3.8℃

組成

C16 4.4%

C18 1.8%

C18F1 90.6%

C18F2 2.9%

C20F1 0.2%

共役ジエン 0.1%

色相（ハーゼン） 10

実施例4（微水添・脱臭）

実施例2で得られた不飽和アルコールを使用し、微水添のための銅系触媒として銅－亜鉛－アルミ触媒（日揮化学（株）社製E01-X1）を使用した以外は

、実施例3と同様にして下記の不飽和アルコールを得た。

ヨウ素価 96.1

曇点 4.4℃

組成

C16	4.5%
C18	2.2%
C18F1	87.8%
C18F2	5.2%
C20F1	0.1%
共役ジエン	0.2%
色相（ハーゼン）	10

実施例5（微水添）

5Lの電磁攪拌式オートクレーブに、1500gの実施例1で得られた不飽和アルコールと銅-クロム酸化物触媒2.3gとを仕込み、系内を水素で置換した後、150～160℃、水素圧0.1～0.2MPaで、3時間反応させた。冷却後、触媒をろ別した。得られた微水添粗物を蒸留した。以上の操作により、下記の不飽和アルコールを得た。

ヨウ素価 91.0

曇点 3.5℃

組成

C12	0.2%
C14	0.6%
C16	5.9%
C18	1.8%
C18F1	88.9%
C18F2	2.9%
C20F1	0.1%
共役ジエン	0.1%
色相（ハーゼン）	15

実施例 6 (ヘアコンディショナーの調製例)

実施例 3 の不飽和アルコール 2 重量%、メドフォームシードオイル 1 重量%、ステアリン酸アミドプロピルジメチルアミン乳酸塩 2.5 重量%、水解ケラチン 0.5 重量% 及び水解小麦プロテイン 1 重量% を脱イオン水に溶解し、乳酸を用いて pH を調製することにより pH 4.0 とした。さらに、殺菌のために 85℃、1 時間加熱撹拌した後に冷却し、ハーブ系香料を添加し、ヘアコンディショナーを調製した。

【0115】

実施例 7、8 及び 9 (アルキレンオキシド付加物の製造例)

実施例 1、3 及び 5 の各不飽和アルコールに、水酸化カリウム 0.1 重量% を加えて、エチレンオキシドを 170℃ で付加した。得られた製品は透明清澄であった。

【0116】

実施例 7、8 及び 9 により得られた不飽和アルコールのエチレンオキシド付加物のエチレンオキシドの付加モル数及び色相 (ハーゼン) を以下の表 1 に示す。

【0117】

【表 1】

	色 相 (ハーゼン)		
実施例	実施例 7	実施例 8	実施例 9
原料不飽和アルコール	実施例 1	実施例 3	実施例 5
エチレンオキシド 付加モル数			
2	4 5	2 5	3 5
3	4 0	2 5	3 0
4	3 5	2 0	2 5
5	3 5	2 0	2 5
6	3 5	2 0	2 5
7	3 5	2 0	2 5
8	3 5	2 0	2 5
9	3 5	2 0	2 5
1 0	3 5	2 0	2 5
1 2	3 5	2 0	2 5
1 5	3 5	2 0	2 5
1 6	3 5	2 0	2 5
2 0	4 0	2 0	2 5
2 3	4 0	2 0	2 5
2 5	4 0	2 0	2 5
3 0	4 5	2 5	3 0
4 0	4 5	2 5	3 0
4 4	4 5	3 0	3 5
5 0	5 0	3 0	3 5

【0118】

表 1 から明らかなように、いずれのエチレンオキシド付加物も、実用上十分に低い色相（ハーゼン）を示している。

【0119】

実施例 10（アルキレンオキシド付加物の製造例）

実施例 1 の不飽和アルコールに、水酸化カリウム 0.2 重量%を加えて、170℃でプロピレンオキシド 3 モルを付加した後に、エチレンオキシド 5 モルを付加した。製品は透明清澄であり、色相（ハーゼン）は 50 と良好であった。

【0120】

実施例 11（硫酸エステルの製造例）

実施例 1 の不飽和アルコール 267 g に、クロルスルホン酸 117 g（1 モル／1 モル）を加えて、酸性半エステルを調製した後に、水酸化ナトリウム水溶液

を加えて中和した。製品は透明清澄であり、色相（ハーゼン）は50と良好であった。

【0121】

同様に水酸化カリウム水溶液を加えて中和した製品は透明清澄であり、色相（ハーゼン）は50と良好であった。

【0122】

実施例12（純植物系のオレイルオレートの製造例）

不飽和脂肪酸として実施例1で使用したPALMAC750を1000g、不飽和アルコールとして実施例3の不飽和アルコールを940g用い、p-トルエンスルホン酸0.5重量%を加え、110℃で4時間、常圧から0.1KPaで脱水エステル化した。その後、中和、水洗及び脱水することにより純植物性不飽和エステルが得られた。このエステルは、無臭であり、透明清澄であり、色相（ハーゼン）は30と良好であった。

【0123】

実施例13（乳酸エステルの製造例）

実施例3の不飽和アルコール135g及び乳酸47gに、p-トルエンスルホン酸0.5重量%を添加して、110℃で5時間、常圧から0.1KPaの減圧下で脱水エステル化した。得られた乳酸エステルを中和、水洗及び脱水することにより得られたものは無臭であり、透明清澄であり、色相（ハーゼン）は50と良好であった。

【0124】

実施例14、15及び16（エーテルカルボン酸の製造例）

実施例1、3及び5で得られた不飽和アルコールのエチレンオキシド5モル付加物49gに水酸化ナトリウム4.4gを加えて、減圧下、120℃で脱水した後、モノクロル酢酸ナトリウム13gを加えて、120℃で減圧下、3時間保持し、希塩酸を加えて酸性とし、90℃まで加熱して静置後、下層の水層を去除して、不飽和アルコールのエチレンオキシド付加物のエーテルカルボン酸を製造した。

【0125】

また、これらのエーテルカルボン酸を水酸化ナトリウムで中和し、23重量%の水溶液とした。

【0126】

得られたエーテルカルボン酸及びそのナトリウム塩水溶液のエチレンオキシド付加数及び色相（ハーゼン）を以下の表2に示す。

【0127】

【表2】

	色相（ハーゼン）		
	実施例14	実施例15	実施例16
原料不飽和アルコール	実施例1	実施例2	実施例3
エチレンオキシド付加物			
エーテルカルボン酸			
2	150	80	90
5	150	80	100
9	170	90	100
ナトリウム塩			
2	50	25	30
5	50	30	35
9	55	30	40

【0128】

表2から明らかなように、いずれのエチレンオキシド付加物も、実用上十分に低い色相（ハーゼン）を示している。

【0129】

実施例17、18及び19（エーテルリン酸エステルの製造例）

実施例1、3及び5で得た各不飽和アルコールのエチレンオキシド5モル付加物49gと五酸化リン7gとを混合し、50℃で3時間攪拌することにより不飽和アルコールのエチレンオキシド付加物のエーテルリン酸エステルを製造した。

【0130】

得られたエーテルリン酸エステルのエチレンオキシド付加数と色相（ハーゼン）を以下の表3に示す。

【0131】

【表 3】

	色 相 (ハーゼン)		
	実施例17	実施例18	実施例19
原料不飽和アルコール	実施例 1	実施例 3	実施例 5
エチレンオキシド付加数			
2	1 0 0	7 0	8 0
3	1 0 0	7 0	8 0
4	1 0 0	7 0	9 0
5	1 0 0	7 0	9 0
1 0	1 0 0	8 0	9 0
2 0	1 0 0	8 0	9 0

【0 1 3 2】

表 3 から明らかなように、いずれのエチレンオキシド付加物も、実用上十分に低い色相 (ハーゼン) を示している。

【0 1 3 3】

実施例 2 0 (オレイルアルコールエチレンオキシド付加物を用いたヘアリンスの調製例)

実施例 9 により得られた純植物系のオレイルアルコールエチレンオキシド 7 モル付加物 0. 2 重量%、塩化セチルトリメチルアンモニウム 2. 0 重量%を脱イオン水に 8 0℃で溶解した。これに、同温度のコノール 3 0 R C (新日本理化 (株) 製: 原料パーム核油) 1. 8 重量%、PALMAC 9 0 - 1 8 (アシッドケム (株) 製: 原料パーム油) 0. 2 重量%、流動パラフィン 2. 2 重量%を攪拌しながら徐々に加えた。4 0℃以下まで冷却することにより、ヘアリンスが得られた。

【0 1 3 4】

得られたヘアリンスは p H 3 であり、このような酸性状態において色相が良好であり、純白の乳化液が得られた。

【0 1 3 5】

実施例 2 1 (オレイルアルコールエチレンオキシド付加物及びオレイルオレートエステルを用いたヘアリンスの調製例)

実施例 8 により得られた純植物系のオレイルアルコールエチレンオキシド 7 モ

ル付加物 0.2重量%、塩化セチルトリメチルアンモニウム 2.0重量%を脱イオン水に 80℃で溶解した。これに、同温度のコノール 30RC（新日本理化（株）製：原料パーム核油） 1.8重量%、PALMAC 90-18（アシッドケム（株）製：原料パーム油） 0.2重量%、実施例 12により得られた純植物系のオレイルオレート 2.2重量%を攪拌しながら徐々に加えた。40℃以下まで冷却後、ハーブ系香料を添加することにより、ヘアリンスが得られた。

【0136】

得られたヘアリンスは pH 3 であり、このような酸性状態において色相が良好であり、純白の乳化液が得られた。また、低臭気であるため、香料の匂い変化、及び、香料の立ち上がりに変化は見られなかった。

【0137】

実施例 22（乳酸エステルとエチレンオキシド付加物の化粧品使用例）

実施例 8 の純植物系のオレイル EO7 モル付加物 0.2重量%、塩化セチルトリメチルアンモニウム 2.0重量%を脱イオン水に 80℃で溶解し、同温度のコノール 30RC（新日本理化（株）製：原料パーム核油） 1.8重量%、PALMAC 90-18（アシッドケム（株）製：原料パーム油） 0.2重量%、実施例 13 の乳酸オレイル 2.2重量%を攪拌しながら徐々に加えた。40℃以下まで冷却後、ハーブ系香料を添加してヘアリンスを調製した。得られたヘアリンスは pH 3 であった。

【0138】

pH 3 と酸性状態において色相が良好であり、純白の乳化液が得られた。又、低臭気であるため、香料の匂い変化、及び、香料の立ち上がりに変化は見られなかった。

【0139】

実施例 23（エーテルカルボン酸を用いたボディーソープの調製例）

パーム核油由来のラウリン酸 5.5重量%、パーム核油由来のミリスチン酸 5.2重量%、パーム油由来のパルミチン酸 2.0重量%、キレート剤としてのキレスト HS（キレスト（株）製） 0.2重量%、及び、6.9重量%の水酸化カリウムを脱イオン水中で 80℃で 2 時間攪拌し、中和溶解した。さらに、ラウリ

ルジメチルアミノ酢酸ベタイン水溶液（30重量%）10重量%、実施例16により得られたエチレンオキシド5モル付加物のエーテルカルボン酸ナトリウム6.2重量%を加えた。これを40℃以下まで冷却することによりボディーソープが得られた。

【0140】

得られたボディーソープはpH10であった。このような塩基性状態において加熱して製造するという条件下で、色相が良好で、色相（ハーゼン）30である製品が得られた。

【0141】

実施例24（リン酸エステルを用いたシャンプーの調製例）

実施例19により得られたエチレンオキシド5モル付加物のエーテルリン酸ナトリウム4重量%、ラウリン酸アミドプロピルベタイン水溶液（30重量%）24重量%、ポリオキシエチレン（EO3モル）スルホコハク酸ラウリルエステル・2ナトリウム塩4重量%、ポリオキシエチレン（EO5モル）ヤシ脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム塩10重量%、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド3重量%を、カチオン化セルロース0.6重量%を、脱イオン水中で80℃で2時間攪拌して、加熱溶解した。この溶液を40℃以下まで冷却することによりシャンプーを調製した。

【0142】

得られたシャンプーはpH7であった。加熱して製造する条件下で、色相が良好であり、ハーゼン20の製品が得られた。

【0143】

<低温挙動>

曇点 4. 1℃の液状植物性不飽和アルコール（実施例1により得られた不飽和アルコール）と曇点10℃の植物性不飽和アルコール（比較例1により得られた不飽和アルコール）と曇点6. 5℃の液状植物性不飽和アルコールとを、各々、直径4cm、高さ10cmの蓋付きガラス容器に入れた。各容器を、10℃に設定されたインキュベーター中に放置して、各不飽和アルコールの低温挙動を観測した。結果を以下の表4に示す。

【0144】

【表4】

曇点 (℃)	1 日後	2 週間後	1 カ月後
4. 1	清澄	清澄	清澄
6. 5	清澄	清澄	底部に沈殿物
1 0	底部に沈殿物	大量に沈殿物	大量に沈殿物

【0145】

表4から明らかなように、曇点6. 5℃（7℃未満）の不飽和アルコールでは液状保持性が優れ、曇点4. 1℃（6℃未満）の不飽和アルコールでは液状保持性が極めて優れていた。これに対して曇点10℃の不飽和アルコールでは静置1日後から底部に沈殿物が観察され、液状保持性が非常に悪かった。

【0146】

<酸性物質の共存下での色相安定性試験>

実施例1、3、4、5により得られた不飽和アルコールに酸性物質として、パラトルエンスルホン酸を0. 1重量%加え、150℃で1時間加熱し、色相（ガードナー）を観察した。

【0147】

<塩基性物質との共存下での色相安定性試験>

実施例1、3、4、5により得られた不飽和アルコールに塩基性物質として、水酸化カリウム0. 2重量%を加え、窒素気流下で溶解させた後、色相（ガードナー）を観察した。

【0148】

色相安定性試験の結果を以下の表5に示す。

【0149】

【表 5】

	酸性物質の存在下での色相 (ガードナー)	塩基性物質の存在下での色相 (ハーゼン)
実施例 1	5. 5	180
実施例 3	2. 5	25
実施例 4	3. 0	30
実施例 5	4	60

【0150】

表 5 から明らかなように、不飽和脂肪酸の還元及び蒸留のみ行った実施例 1 において、さらに微水添、蒸留及び水蒸気脱臭を行った実施例 3、4 では、実施例 1 に比べて、得られる不飽和アルコールの着色が格段に少なかった。また、実施例 1 で得られた不飽和アルコールをさらに微水添した実施例 5 では、着色は、実施例 3、4 に比べて多かったが、実施例 1 に比べて格段に少なかった。このことから、微水添により酸性物質又は塩基性物質の存在下での着色が格段に低減されることが分かる。

【0151】

なお、実施例 3 の不飽和アルコールを配合したヘアコンディショナー（実施例 6）は、酸性物質である乳酸の存在下で（ $pH=4.0$ で） $85^{\circ}C$ で 1 時間加熱することにより調製されたが、目視により着色は認められなかった。

【0152】

＜臭気試験＞

実施例 1、3、4、5、6 により得られた不飽和アルコールについて、10 人のモニターによる蓋なし試料についての匂い試験、及び、10 人のモニターによる蓋付き試料についての蓋を開放した直後の匂い試験の 2 種の臭気試験を実施した。

【0153】

＜揮発成分量＞

実施例 1、3、4 により得られた不飽和アルコール試料について、 $150^{\circ}C$ で 10 分間加熱した場合の、ヘッドスペースガスクロマトグラムにより測定される揮発成分量を測定した。対照試料として、流動パラフィン中に既知量のトルエン

を溶解したものを用い、試料中の揮発成分量をトルエン換算値で表した。

【0154】

臭気試験及び揮発成分量測定の結果を以下の表6に示す。

【0155】

【表6】

	臭気試験		揮発成分量 (ppm)
	蓋なし	蓋開放時	
実施例1	油臭あり	油臭あり	2000
実施例3	臭気なし	臭気なし	50
実施例4	臭気なし	臭気なし	50

【0156】

表6から明らかなように、不飽和脂肪酸の還元及び蒸留のみ行った実施例1では、蓋なし及び蓋解放時の双方で油臭が感じられた。これに対して、実施例1において、さらに微水添、蒸留及び水蒸気脱臭を行った実施例3、4では、蓋なし及び蓋解放時の双方で臭いが感じられなかった。また、揮発成分量は、実施例1に比べて実施例3、4では格段に少なかった。

【0157】

また、実施例1で得られた不飽和アルコールを配合したヘアコンディショナー（実施例6）では、香料の香りの変化及び香りの立ち上がりに変化は見られなかった。このことから、揮発成分量50ppmの不飽和アルコールを化粧品に配合した場合には、化粧品の香りの変化及び香りの立ち上がりの変化が生じないことが分かる。

【0158】

＜着色・臭気の経時的安定性＞

実施例1により得られた不飽和アルコール（共役ジエン化合物含有量6.4%）及び実施例3により得られた不飽和アルコール（共役ジエン化合物含有量0.1%）を、それぞれ直径4cm、高さ10cmの蓋付きガラス容器にいれ、40℃のオーブン中で2ヶ月間、保温した。前述した方法により、色相（ハーゼン）及び臭気を観察した。

【0159】

この結果、実施例1、3の不飽和アルコール共に、製造直後は色相（ハーゼン）は10未満であった。また、2ヶ月間保温後には、色相（ハーゼン）は、実施例1では40になったが、実施例3では10であった。

【0160】

また、実施例1の不飽和アルコールでは、製造直後の臭いを感じたモニターは10人中8人であり、2カ月後には10人中10人が臭気ありと感じた。これに対して実施例3の不飽和アルコールでは、製造直後及び2カ月保存後の双方で、10人のモニター全員が臭いを感じなかった。

【0161】

このことから、さらに微水添、蒸留及び水蒸気脱臭を行うことにより、比較的高温での長期保存による着色及び臭気の発生が強く抑制されることが分かる。

【0162】

<長期耐光性>

実施例1により得られた不飽和アルコール（共役ジエン化合物含有量6.4%）及び実施例3により得られた不飽和アルコール（共役ジエン化合物含有量0.1%）を、それぞれ、直径4cm、高さ10cmの蓋付きガラス容器にいれ、屋外で2ヶ月間、日光に暴露した後、着色を観測した。

【0163】

この結果、実施例1、3の不飽和アルコール共に、製造直後は色相（ハーゼン）は10未満であった。また、2ヶ月間日光に暴露した後には、色相（ハーゼン）は、実施例1では50になったが、実施例3では10であった。このことから、さらに微水添、蒸留及び水蒸気脱臭を行うことにより、光に対する長期安定性が著しく向上することが分かる。

【0164】

【発明の効果】

本発明によると、液状保持性が良好で、かつ、温度変化しても曇りが生じ難い液状植物性不飽和アルコール及びその製造方法が提供される。

【0165】

また本発明によると、液状保持性が良好であるとともに温度変化しても曇りが

生じ難く、かつ、色相長期耐光性及び酸性物質又は塩基性物質の存在下での色相安定性に優れた液状植物性不飽和アルコール及びその製造方法が提供される。

【 0 1 6 6 】

ここにことから、本発明の不飽和アルコールは、パーソナルケア用品（化粧品）原料として適している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液状保持性が良好であるとともに温度変化しても曇りが生じ難い液状植物性不飽和アルコール及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 パーム油、ヤシ油及びパーム核油からなる群より選ばれる少なくとも1種の植物油から得られる植物性脂肪酸及び／又はそのアルキルエステルを、銅含有量30ppm以下の亜鉛系触媒の存在下で還元することにより得られる液状植物性不飽和アルコール。さらに、微水添することにより、共役ジエン含有量の少ない色相安定性に優れる不飽和アルコールとなる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000191250]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地
氏 名 新日本理化株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.